Untersuchungen über 2,3 Dichlor-α-naphthochinon.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms Universität

zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Margarete Ettisch

aus Posen.

Tag der Promotion: 26. April 1920.

175

Referenten:

Professor Dr. Wichelhaus

Professor Dr. Beckmann

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann
1920.

Meinen lieben Eltern!

Untersuchungen über 2,3-Dichlor-α-naphthochinon.

Laurent[1]) stellte als erster 2,3-Dichlor-α-naphthochinon aus Chlornaphthalin-bichlorür durch Oxydation mit Salpetersäure her. Graebe[2]), der im Anschluß an seine Studien über die Derivate des Naphthochinon auch das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon untersuchte, und eine gute Darstellungsart brauchte, findet die Laurentsche Methode für eine Gewinnung des Produktes in größeren Mengen zu schwierig. Außerdem erhielt er das Produkt durch fremde Bestandteile stark verunreinigt, welche die Gewinnung eines reinen Materials sehr erschweren. Graebe arbeitete deshalb eine neue Methode aus, indem er Martiusgelb, das Natron- oder Kalksalz des Dinitronaphthol verwendet, das damals gerade in die Technik eingeführt und dadurch in größeren Mengen zugänglich geworden war. Die von Graebe angewendete Methode entspricht der Gewinnung von Chloranil aus Phenol und besteht darin, daß Martiusgelb mit Kaliumchlorat und Salzsäure behandelt werden. Helbig[3]) arbeitete ähnlich wie Laurent. Auch er oxydiert mit Salpetersäure, doch benutzt er als Ausgangsmaterial Tetrachlor-naphthalin. — Carstanjen[4]) geht direkt vom Naphthalin aus, löst es in Eisessig und behandelt die Lösung mit Chromylchlorid. — Zincke und Schmidt[5]) chlorieren Chlor-α-naphthochinon, während Zincke und Cooksey[6]) vom

---

[1]) Lieb. Ann. 35, 299 (1840).
[2]) Lieb. Ann. 149, 8 (1868).
[3]) Ber. 28, 505 (1895).
[4]) Ber. 2, 633 (1869).
[5]) Ber. 27, 2757 (1894).
[6]) Lieb. Ann. 255, 871 (1889)

α-Amino-α-naphthol ausgehen, das durch Reduktion von Benzolazo-α-naphthol mit Stannochlorid erhalten wird. Sie lösen das gereinigte Produkt in Eisessig und leiten in die Lösung Chlor ein. — Weichhardt[7]) endlich, in seiner Dissertation, berichtet über eine Darstellung aus α-Naphthol, das sulfiert und darauf durch Kaliumchlorat und Salzsäure bei 0° chloriert und oxydiert wird. Weichhardt will dabei fast theoretische Ausbeuten erzielt haben. Damit stehen jedoch die Angaben von Zincke[6]) in Widerspruch, der nach jener Vorschrift nur ganz ungenügende Ausbeuten erzielen konnte.

Da ich das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon für die vorliegende Arbeit in größeren Mengen brauchte, galt es eine Darstellungsart auszuwählen, deren Gang nicht allzu kompliziert war, die eine gute Ausbeute versprach, und auch ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial hatte. Als geeignet erschienen die Methoden von Zincke-Cooksey, die von Graebe und die von Weichhardt. Zincke und Cooksey schieden aus, da das zur Herstellung von 1,4 Amino-naphthol notwendige Stannochlorid infolge der Kriegszeit nicht zu beschaffen war.

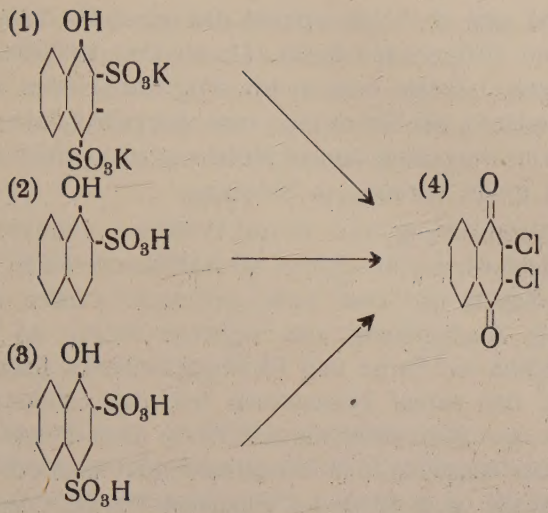
Graebe gibt in seiner Arbeit keinerlei Ausbeuten an, und da wir beim Wiederholen seiner Versuche keine größeren als 24% der Theorie erzielen konnten, wurde auch diese Methode verlassen und nun versucht, α-Naphthol, also das von Weichhardt angewandte Ausgangsmaterial, zur Herstellung von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon zu benutzen.

Es zeigte sich, daß das aus α-Naphthol, nach einer Vorschrift von Schäffer[8]) hergestellte 1-Naphthol-2,4-disulfosaure-Kalium (1) durch Behandeln mit Kaliumchlorat und Salzsäure 2,3-Dichlor-α-naphthochinon (4) lieferte, und zwar in einer Ausbeute bis zu 44% der Theorie.

Hierbei stellte sich aber als erschwerend heraus, daß es notwendig schien, das reine Salz zu isolieren.

---

[7]) Freiburg 1888.
[8]) Lieb. Ann. 273, 105 (1893).



Es wurde deshalb untersucht, ob nicht das rohe Sulfierungsgemisch von α-Naphthol selbst brauchbar wäre. Wird α-Naphthol bei einer Temperatur von 50° sulfiert, so erhält man in der Hauptsache 1-Naphthol-2,4-Disulfosäure (3), in ganz geringen Mengen aber noch 1-Naphthol-2-Monosulfosäure (2), und dieses Gemisch erwies sich als sehr geeignet zur Ueberführung in 2,3-Dichlor-α-naphthochinon.

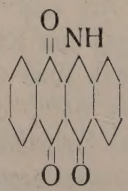
Zahlreiche Versuche führten dann zu folgender Methode, nach der sich 2,3-Dichlor-α-naphthochinon auf bequeme Art und Weise und in guter Ausbeute gewinnen ließ.

Man sulfiert α-Naphthol auf die schon erwähnte und im experimentellen Teil näher ausgeführte Art und Weise und behandelt die mit Wasser verdünnte Masse mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Hierbei scheidet sich das rohe 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in einer Ausbeute von 94% der Theorie aus. Das Rohprodukt enthält noch niedriger chlorierte Produkte. Um diese so viel wie möglich höher zu chlorieren, wird das Rohprodukt in Eisessig gelöst, und in die heiße Lösung Chlor eingeleitet. Beim Abkühlen erhält man 2,3-Dichlor-α-Naphthochinon vom Schmelzpunkt 189°. Die Ausbeute beträgt 47% der Theorie, das sind 74% vom angewendeten α-Naphthol.

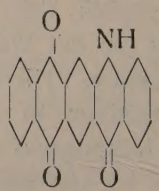
Graebe gibt als Schmelzpunkt des reinen Produktes 189° an, während Helbig 196° findet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von 2 bis 3% Chromsäure konnten wir 2,3-Dichlor-α-naphthochinon vom Schmelzpunkt 193° in schönen, zitronengelben, langen Nadeln erhalten, doch ergaben sich dabei große Verluste an Substanz.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Ullmann sollte das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon als Aufbaumaterial für Küpenfarbstoffe dienen, und zwar sollte untersucht werden, welchen Einfluß die Angliederung von weiteren Ringen an das α-Naphthochinon auf Farbe und Färbeeigenschaften haben wird. Der erste, der darauf hingewiesen hat, daß Chinonderivate sich nach der Küpenmethode auf Wolle fixieren lassen, war Lesser[9]), der feststellte, daß Dianilino-chinon nach der Küpenmethode Wolle gelb färbt. — Pummerer[10]) hat dann eine Anzahl Küpenfarben hergestellt, durch Kondensation von 1 Mol α-Naphthochinon z. B. mit Anilin und mit p-Phenylendiamin. Die dabei entstehenden Farbstoffe sind jedoch nicht waschecht. Pummerer fand, daß erst wenn zwei Naphthochinon-Reste mit p-Phenylendiamin verbunden sind, ein Baumwolle waschecht färbender Küpenfarbstoff entsteht. — Lesnianski[11]) hat das Naphthochinon-acridon (5) hergestellt und beobachtet, daß es sich verküpen läßt, jedoch sind die Färbungen alkaliempfindlich, weil das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom stark sauren Charakter hat. Das Produkt ähnelt also in seinen Eigenschaften dem schon vorher von Ullmann und Dasgupta[12])

(5)



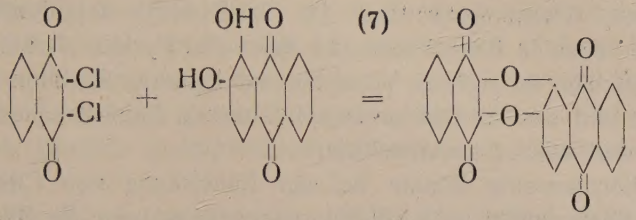
(6)



[9]) C. 1911 II, 237. D.R.P. 236074.
[10]) Ber. 44, 1647 (1911).
[11]) Ber. 51, 695 (1918).
[12]) Ber. 47, 553 (1914).

hergestellten Anthrachinon-acridon (6), mit dem es auch in der Konstitution gewisse Aehnlichkeit besitzt.

Der erste Kondensationsversuch wurde mit Alizarin ausgeführt, wobei angenommen wurde, daß die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich gehen würde.



Läßt man nämlich 2,3-Dichlor-α-naphthochinon und Alizarin in einem geeigneten Lösungs- und Kondensationsmittel bei erhöhter Temperatur aufeinander einwirken, so findet Kondensation statt, und es entsteht ein rotbrauner Farbstoff, (7) der sich durch Hydrosulfit und Natronlauge reduzieren läßt, eine violette Küpe mit blauer Blume ergibt und Baumwolle in braunen Tönen anfärbt.

Als Kondensationsmittel wurden Natriumacetat, Chinolin, Diäthylanilin und Pyridin ausprobiert. Die ersten drei erwiesen sich in diesem Falle als unbrauchbar, da mit ihnen nur ölige oder harzige Produkte gewonnen werden konnten; Pyridin vermittelte jedoch die Reaktion.

Man erhielt aber anfangs den erwarteten Farbstoff nur in ganz geringfügigen Mengen, da sich als Hauptprodukt ein in siedendem Wasser löslicher, gelber Körper vom Schmelzpunkt 292° gebildet hatte. Dieser erwies sich als chlorfrei, enthielt aber Stickstoff. Beim Untersuchen der einzelnen Komponenten in ihrem Verhalten zu Pyridin stellte sich heraus, daß das Alizarin bei der Entstehung der gelben Substanz überhaupt nicht beteiligt war, und daß sich diese aus 2,3-Dichlor-α-naphthochinon und Pyridin bildet. Löst man nämlich 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in Pyridin und erwärmt die klare Lösung vorsichtig, so färbt sie sich grünbraun, trübt sich, und alsbald beginnt sich eine grünbraune, schmierige Masse auszuscheiden.

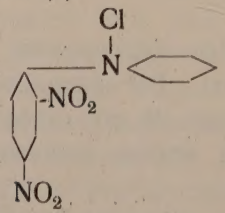
Behandelt man diese mit Alkohol oder Wasser, so löst sie sich nicht, sondern wandelt sich in ein hellgelbes Produkt um, das plötzlich breiartig kristallinisch erstarrt.

Dieser Körper konnte aber nur bei der direkten Einwirkung von Pyridin 2,3-Dichlor-α-naphthochinon gewonnen werden. Denn wenn man das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon vorher etwa in Benzol löst und dann erst Pyridin darauf einwirken läßt, so ergaben Versuche, daß keinerlei Reaktion stattfindet und das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon beim Erkalten unverändert wieder auskristallisiert.

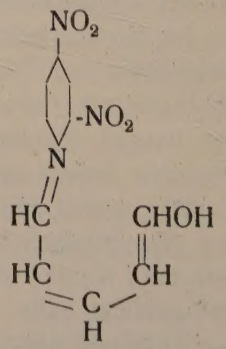
Ebensowenig konnte bei der Einwirkung von Chinolin oder Diäthylanilin auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon die Bildung eines analogen Produktes beobachtet werden.

Bei Durchsicht der Literatur fanden wir, daß Zincke[13]) beim Behandeln von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol, das ja ebenfalls ein labiles Chloratom besitzt, mit Pyridin ein Additionsprodukt beider Komponenten erhielt, das Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid (8).

(8)



(9)

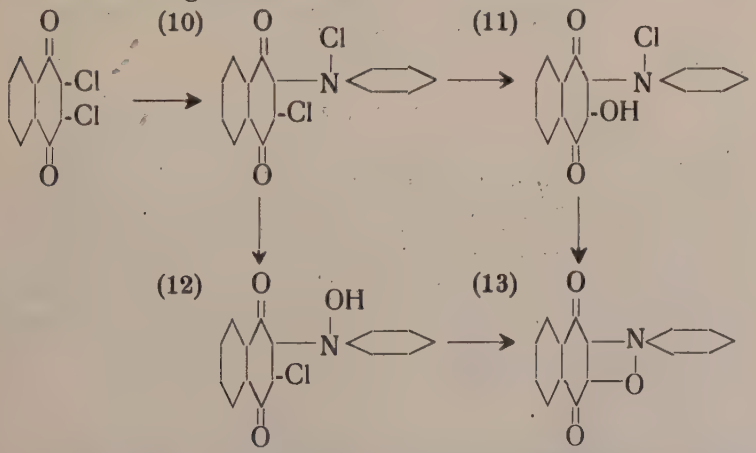


Wir nahmen anfangs an, daß sich in unserm Falle ein ähnlicher Körper gebildet hätte, doch ein Vergleich der wesentlichen Eigenschaften beider Substanzen stellte das bald als unhaltbar heraus. Unser Pyridinium-Derivat erwies sich als äußerst stabil. Es wurde während einer halben Stunde im Trockenschrank auf 200° erwärmt, ohne die geringste Ver-

[13]) Lieb. Anm. 330, 361, 333, 296 (1904).

änderung zu zeigen, während das Zinckesche Produkt schon unter 200 ° zersetzt wird. Ebenso wird letzteres beim Erhitzen mit Wasser in Dinitrophenol, Pyridin und Salzsäure gespalten, während unser Körper sich darin löst und beim Erkalten in schönen gelben Nadeln wieder auskristallisiert. Das Zinckesche Produkt wird durch Alkali in die freie Ammoniumbase verwandelt, wobei der Pyridinkern aufgespalten wird (9); durch konzentrierte Salzsäure jedoch kann diese Reaktion zum Teil wieder rückgängig gemacht werden. Unser Derivat ist gegen Alkali gänzlich unempfindlich und wird von Salzsäure leicht gelöst.

Da sich in unserm Falle jedoch, bevor das gelbe Pyridinium-Derivat erhalten wurde, ein Zwischenprodukt gebildet hatte, das zu isolieren uns aber nicht gelang, wie im experimentellen Teil näher ausgeführt ist, so wäre es doch möglich, das eben das Zwischenprodukt eine, dem Phenyl-pyridiniumchlorid ähnliche Struktur hat, und wir stellen uns den Reaktionsverlauf folgendermaßen vor:



Das Chlor tritt im ersten Stadium der Reaktion mit dem Pyridin derart in Reaktion, daß ein Chlornaphthochinon-pyridiniumchlorid (10) entsteht. Auf dieses wirkt dann unter dem Einfluß von Wasser oder Alkohol das überschüssige Pyridin als Base ein, indem sich entweder ein Oxynaphthochinon-

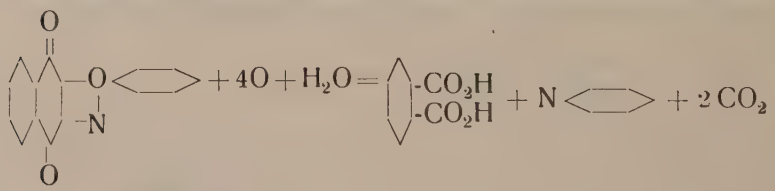
pyridiniumchlorid (11) bildet, das bei weiterem Erwärmen ein Molekül Salzsäure abspaltet, oder die freie Pyridiniumbase gebildet wird (12), aus der man durch Abspaltung von einem Molekül Salzsäure zu demselben anhydridähnlichen Körper (13) kommt, wie von 11 aus.

Die Anhydrid-Formel bestätigt zunächst die Temperaturstabilität unseres Körpers, drückt ferner die Unempfindlichkeit gegen Basen aus.

Die Bruttoformel $C_{15}H_9O_3N$ wurde innerhalb der Fehlergrenzen durch Molekulargewichtsbestimmungen (Gefrierpunktserniedrigung in Phenol), sowie durch Elementaranalysen bestätigt.

Als Beweise der Strukturformel (13) können folgende Argumente angesehen werden.

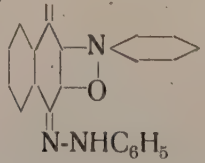
1. Das Pyridinum-Derivat wird durch Permanganat oxydiert und dabei in Phtalsäure und Pyridin gespalten, wobei man



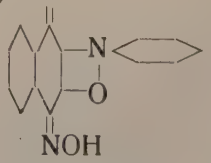
beide Spaltprodukte in einer Ausbeute von 86 % der Theorie an Pyridin und 71 % an Phtalsäure erhielt. Das Produkt von Zincke wird durch Permanganat und Alkali in Dinitranilin und Kohlendioxyd gespalten.

2. Die Substanz bildet mit Phenylhydrazin ein wohldefiniertes Hydrazon (14) und mit Hydroxylamin ein schön kristalisierendes Oxim (15).

(14)



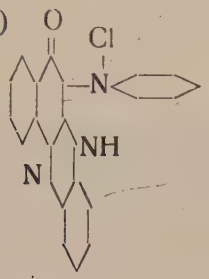
(15)



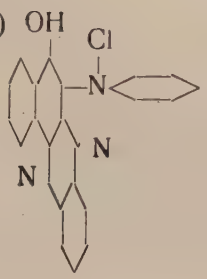
Die Chinongruppen sind also in dem gelben Körper vorhanden.

3. Die Substanz gibt mit o-Phenylendiamin ein Phenazin (16, 17) folgender Struktur:

(16)



(17)

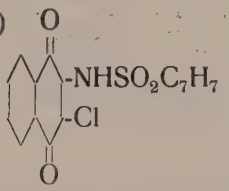


Der Vorgang ist also derart aufzufassen, daß in der stark salzsauren Lösung aus der gelben Substanz (13) unter Addition von 1 Mol Salzsäure Oxynaphthochinon-2-pyridiniumchlorid (11) entsteht, das sich dann in normaler Weise wie Oxynaphthochinon mit o-Phenylendiamin zu Oxynaphthazin-pyridiniumchlorid (17) umwandelt, resp. in die damit isomere Form (16). Das gelbe Einwirkungsprodukt von Pyridin auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon (13) ist also als ein Anhydrid des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-pyridiniums anzusehen.

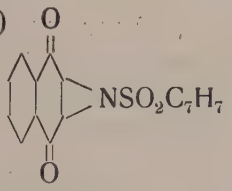
4. Einen weiteren Beweis für die Struktur des gelben Anhydrides lieferte die Kondensation von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit Toluolsulfamid bei Gegenwart von Pyridin.

Läßt man Toluolsulfamid auf eine Lösung von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in Pyridin einwirken, so bildet sich nicht, wie man vermuten würde, ein Körper entsprechend (18) oder (19)

(18)

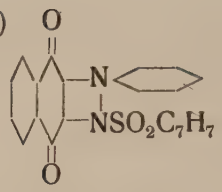


(19)

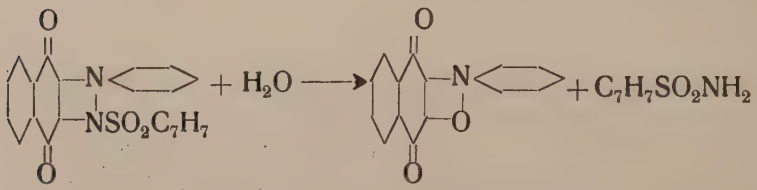


sondern das Pyridin tritt mit in die Reaktion ein, und es wird ausschließlich (20) gebildet.

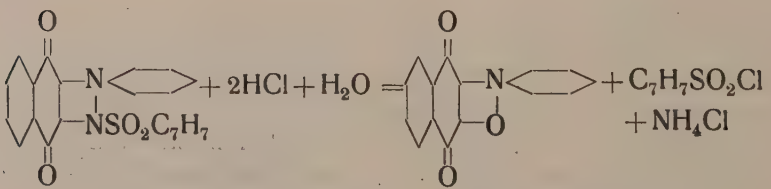
(20)



Kocht man dieses Produkt längere Zeit mit verdünnter Natronlauge, so wird es in das Pyridinium-Derivat und Toluolsulfamid aufgespalten.

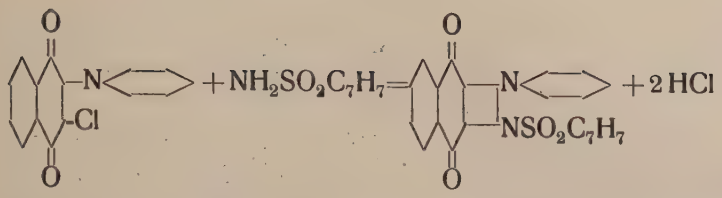


Behandeln wir es dagegen in der Wärme längere Zeit mit konzentrierter Salzsäure und verdünnen darauf mit Wasser, so wird es in das Pyridinium-Derivat und in Toluolsulfochlorid gespalten.



Durch die Kondensation mit Toluolsulfamid konnte auch festgestellt werden, daß die braungrüne Masse, die sich bei der Einwirkung von Pyridin auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon bildet, ein Zwischenprodukt darstellt, dem obige Struktur (10) zukommt.

Läßt man Toluolsulfamid einwirken, wenn das Zwischenprodukt sich gerade ausgeschieden hat, so erfolgt Umsetzung gemäß folgender Gleichung:



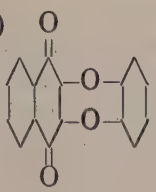
und es bildet sich das Anhydrid des 3 Toluol-sulfamino-α-naphthochinon- Pyridiniums (20). Die Reaktion bleibt jedoch vollkommen aus, wenn man Toluolsulfamid auf das fertig gebildete Anhydrid des 3 Oxy-α-naphthochinon-2-Pyridiniums einwirken läßt.

Wir kommen nunmehr wieder auf die Kondensationen des 2-3-Dichlor-α-naphthochinon zurück.

Die Kondensation mit Alizarin wurde schon erwähnt, und wie im experimentellen Teil näher ausgeführt ist, gelang es uns auch, durch Variation der Versuchsanordnung, die Bildung des Pyridinium-Derivates so viel wie möglich auszuschalten und den Farbstoff in einer Ausbeute von 79 % der Theorie zu gewinnen.

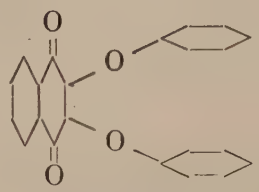
Auf dieselbe Weise wie mit Alizarin reagiert 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit Brenzkatechin; hierbei konnte Pyridin als Kondensationsmittel umgangen werden, da Diäthylanilin die Reaktion vermittelte. Es entstand α-Nachthochinon-benzodioxin (21),

(21)



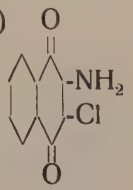
das in prachtvoll glänzenden, langen, rotvioletten Nadeln kristallisiert, die durch Hydrosulfit und Natronlauge zu schwach gelber Küpe mit braunroter Blume reduziert werden.

Behandelt man 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit Phenol und Kaliumkarbonat, so findet schon bei Wasserbadtemperatur Kondensation statt unter Bildung von 2,3-Diphenoxy-α-naphthochinon (22).



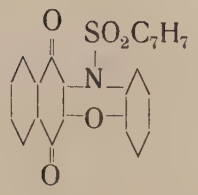
Es ist auffallend, daß schon bei 100° ein Ersatz der beiden Chloratome durch die Phenoxygruppen stattfindet, denn beim Behandeln von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit Alkali erhält man Chloroxy-α-naphthochinon und beim Kochen mit Anilin entsteht nur Chloranilino-naphthochinon. Ebenso tritt, wenn man auf eine Lösung von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in Nitrobenzol in der Siedehitze gasförmiges Ammoniak einwirken läßt, nur ein Chloratom in Reaktion unter Bildung von 3-Chlor-2-amino-α-naphthochinon (23),

(23)

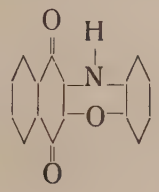


das beim Kochen mit Natronlauge in 3-Chlor-2-oxynaphthochinon umgewandelt wird, während Ammoniak entweicht.

Läßt man Toluolsulf-aminophenol in Pyridinlösung auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon einwirken, so findet Kondensation statt unter Bildung von α-Naphthochinon-N-Toluolsulf-phenoxazin (24).

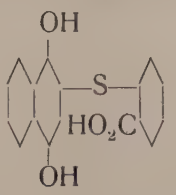
(24) 

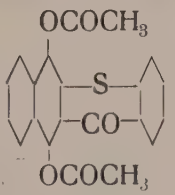
Beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, aber auch schon beim Erhitzen über 130°, wird der Toluolsulfrest abgespalten, und man erhält das blaue α-Naphthochinon-Phenoxazin(25).

(25) 

Die Küpe ist hellgrün mit blauer Blume, doch besitzt diese Hydroverbindung keine Affinität zur Baumwolle.

Im letzten Teil der Arbeit sollte α-Naphthochinon-thioxanthon dargestellt und auf seine Färbeeigenschaften untersucht werden. Bei Durchsicht der Literatur ergab sich, daß Gosh und Smiles[14]) bereits das 1,4-Diacet-oxynapht-thioxanthon beschrieben haben, eine Substanz, die sich für die Gewinnung des α-Naphthochinon-thioxanthon gut eignen dürfte. Gosh und Smiles ließen auf α-Naphthochinon Thiosalicylsäure einwirken, wobei 1,4-Dioxynaphthyl-thiosalicylsäure erhalten wird (26).

(26) 

(27) 

[14]) C. 1914 IIb 633. Chem. Soc. 105, 1396.

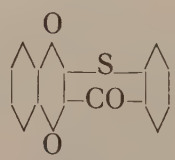
Durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid soll diese Säure dann in Diacetoxy-napht-thioxanthon übergehen (27).

Beim Wiederholen der Versuche erhielten wir auch als erstes Produkt die 1,4-Dioxynaphthalin-thiosalicylsäure (26). Die Acetylverbindung (27) nach den Angaben von Gosh und Smiles herzustellen gelang nicht, vielmehr wurden dabei farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 190° erhalten, während Gosh und Smiles blaßgelbe vom Schmelzpunkt 229° erhalten haben wollen.

Erst durch Zusatz von Zinkchlorid zur Lösung der Säure in Essigsäureanhydrid konnte die Acetylverbindung des Dioxynaphtho-thioxanthons gewonnen werden, die jedoch in ihren Eigenschaften sich von dem von Gosh und Smiles hergestellten Produkte unterscheidet. Unsere Verbindung besteht aus roten Kristallen, die bei 208° schmelzen, während das Produkt von Gosh und Smiles blaßgelb gefärbt sein soll, und sein Schmelzpunkt bei 229° liegen soll.

Durch Verseifung der bei 208° schmelzenden Acetylverbindung mit Lauge wurde das 1,4-Dioxy-naphtho-thioxanthon erhalten, das sich aber schon beim Trocknen zu dem gesuchten α-naphthochinon-thioxanthon (28) oxydierte.

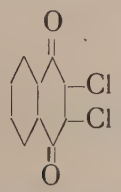
(28)



Das Produkt ist dunkelbraun gefärbt und liefert eine blaue Küpe, aus der Baumwolle in schwach braunroten Tönen angefärbt wird.

Experimenteller Teil.

Darstellung des 2,3-Dichlor-α-naphthochinon.



Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden zur Herstellung von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon zunächst die Versuche von Graebe[2]) nachgearbeitet.

2 g Martiusgelb werden mit 8 g fein gepulvertem Kaliumchlorat innig gemischt, und diese Mischung wird in kleinen Anteilen in 40 ccm rohe Salzsäure, der ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt ist, eingetragen. Die verdünnte Salzsäure befindet sich in einer Porzellanschale, die während des Reaktionsverlaufes auf dem Wasserbade erwärmt wird. Aus der anfangs zitronengelben Lösung, aus der ziemlich viel Chlor entweicht, scheidet sich bei weiterem Eintragen des Gemisches ein gelbrotes Oel aus, und nachdem alles hinzugegeben ist, wird noch solange fein gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen, bis das Oel heller und fest geworden ist. Die gelbbraune, etwas schmierige Masse wird filtriert, mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen, um noch ölige Produkte zu entfernen, und auf dem Wasserbade getrocknet.

---

[2]) Lieb. Ann. 149, 8 (1868).

Erhalten wurde 1,10 g (Schmelzpunkt 140°). Zur Reinigung des Produktes wird es mit Alkohol ausgekocht, wobei das reine 2,3-Dichlor-α-naphthochinon, 0,4 g (Schmelzpunkt 189°), ungelöst bleibt. Das sind 24% der Theorie und 20% vom angewendeten Martiusgelb. Durch Einengen der Mutterlauge konnten noch 0,2 g (Schmelzpunkt 135°) gewonnen werden; bei noch weiterem Konzentrieren ergaben sich nur ölige Massen.

Graebe gibt in seiner Arbeit keinerlei Ausbeuten an, und da unsere Versuche so wenig ergaben, gingen wir dazu über, das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon aus dem Kaliumsalz der 1-Naphthol-2,4-Disulfosäure herzustellen, welches aus α-Naphthol nach der Schäfferschen Angabe[8]) gewonnen wurde.

100 g fein gepulvertes α-Naphthol werden mit 180 g konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden lang auf einer Temperatur von 50° gehalten. Das Einhalten dieser Temperatur ist für den Reaktionsverlauf sehr wichtig, da bei größerer Erwärmung die Massen verharzen. Nach Verlauf dieser Zeit wird die braune, syrupartige Masse vorsichtig auf Eis gegossen und mit Wasser auf 400 ccm aufgefüllt. Beim Neutralisieren mit Kaliumkarbonat scheidet sich ein weißes Kaliumsalz aus, das in der Hauptsache aus 1-Naphthol-2,4 disulfosaurem Kalium besteht. Dieses wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Versuch 1. 2 g dieses rohen sulfosauren Salzes werden in einem Kolben in einer Mischung von 40 ccm roher Salzsäure und 40 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst. In die Lösung, die anfangs gelb ist, wird nun in kleinen Anteilen, unter kräftigem Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbad, 8 g fein gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen. Die Flüssigkeit trübt sich und wird nach einiger Zeit rotbraun, wobei sich ein dunkelbraunes Oel auszuscheiden beginnt. Dieses wird bei weiterem Eintragen heller, ist aber am Ende der Reaktion nur halb fest und schmilzt beim Trocknen auf dem Wasserbad.

Die Rohausbeute beträgt 1,1 g, d. s. 92% der Theorie, die Reinausbeute dagegen, wiederum durch Auskochen mit

Alkohol erhalten, nur 0,4 g (Schmelzpunkt 174°), d. s. 33% eines noch nicht reinen Produktes.

Versuch 2 und 3, in derselben Anordnung ausgeführt wie Versuch 1, nur mit je 5 g sulfosauren Salzes und entsprechend 100 ccm Salzsäure, 100 ccm Wasser und 20 g Kaliumchlorat, ergaben an Reinausbeuten 0,9 g (Schmelzpunkt 174°), und 1 g (Schmelzpunkt 174°) fielen also genau so aus.

Versuch 4. Es wird untersucht, ob die Konzentration der Salzsäure von Einfluß auf die Ausbeute ist. Deshalb wird die Salzsäure jetzt nur noch mit der Hälfte ihres Volumens an Wasser versetzt. Auf 5 g sulfosauren Salzes werden 100 ccm Salzsäure mit 50 ccm Wasser verdünnt, und 20 g Kaliumchlorat verwendent. Diese ergaben eine Reinausbeute wiederum von 0,9 g, d. s. 33% der Theorie, (Schmelzpunkt 180°).

Versuch 5. Die Ausbeute verschlechterte sich bedeutend, wenn bei tieferen Temperaturen gearbeitet wurde. Aus 5 g sulfosauren Salzes, wie bei Versuch 4 behandelt, erhielt man bei einer Temperatur von 40—50° nur 0,52 g d. s. 19% der Theorie (Schmelzpunkt 179°).

Versuch 6. Es wird untersucht, ob Natriumchlorat infolge seiner größeren Löslichkeit nicht günstiger wirke. Dazu werden 20 g Natriumchlorat in 30 ccm Wasser gelöst und unter ständigen Rühren mit einem Rührwerk zu der salzsauren Lösung zugetropft, die sich aus 5 g α-naphthol-disulfosaurem Kalium, 100 ccm roher Salzsäure und 100 ccm Wasser zusammensetzt. Die Reinausbeute beträgt wieder 0,9 g, d. s. 33% der Theorie (Schmelzpunkt 180°).

Versuch 7. Von weit größerem Einfluß erwies sich die Reinheit des Sulfosauren Salzes, denn nachdem es zuvor durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt worden war, erhielt man aus 5 g sulfosaurem Salze, wie bei Versuch 3 behandelt, 1,2 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon (Schmelzpunkt 185°), also 44% der Theorie eines schon einigermaßen reinen Produktes.

Versuch 8. Graebe hatte bei seinen Versuchen immer einen großen Ueberschuß an Chlorat und Salzsäure angewendet,

und wir hatten uns bei den bisherigen Versuchen an seine Angaben gehalten. Jetzt wurde untersucht, ob ein so großer Ueberschuß wirklich notwendig ist. Zu diesem Ziele wurde die Chlorierung, die wiederum mit 5 g sulfosaurem Salz vorgenommen wurde, unterbrochen, als 4 g Kaliumchlorat, d. s. $^1/_5$ der sonst verwendeten Menge, verarbeitet waren. Eine entnommene Probe zeigte einen Schmelzpunkt von 135°, und dieser erhöht sich bis auf 145°, als die Chlorierung zur Hälfte fortgeschritten war, d. h. als 10 g Kaliumchlorat verbraucht worden waren, um sich von nun an nicht mehr zu verändern. Man braucht also etwa nur die Hälfte der vorher angewendeten Mengen.

Hatten die Versuche nach der Vorschrift von Graebe eine Ausbeute von 24% der Theorie ergeben, so war diese bei den Versuchen mit dem reinen Kaliumsatz der 1-Naphthol-2,4-Disulfosäure auf 44% gestiegen. Es galt daraufhin zu untersuchen, wie das rohe Sulfierungsgemisch, welches in der Hauptsache aus 1-Naphthol-2,4-Disulfosäure und in geringen Mengen aus 1-Naphthol-2-Monosulfosäure besteht sich bei der Chlorierung verhält.

Versuch 9. 14,1 g α-Naphthol werden in 25 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und, wie vorher, zwei Stunden lang auf einer Temperatur von 50° gehalten. Das entstandene Gemisch, das noch Spuren von unverbrauchtem α-Naphthol enthält, wird mit Eiswasser auf 200 ccm aufgefüllt. Dieser Lösung werden zu den folgenden Versuchen immer 44,8 ccm entnommen; diese entsprechen 3,5 g α-Naphthol. Die Lösung wird dann genau wie bei dem vorhergehenden Versuche behandelt. 44,8 ccm ergeben eine Reinausbeute von 1,25 g Schmelzpunkt 181°, d. s. 25% der Theorie.

Versuch 10. Es wird untersucht, ob nicht wiederum die Reinheit des Ausgangsmaterials von Bedeutung für die Ausbeute ist. Deshalb wird die Lösung des Sulfierungsgemisches vor der Reaktion dreimal mit Aether ausgeschüttelt. 44,8 ccm, wie bei Versuch 9 behandelt, ergeben eine Roh-

ausbeute von 4 g und eine Reinausbeute von 1,66 g, d. s. 33 % der Theorie (Schmelzpunkt 180°).

Versuch 11. Bei den weiteren Versuchen werden 50 g α-Naphthol verarbeitet, das Sulfierungsgemisch auf 500 ccm aufgefüllt und dieser Lösung immer 100 ccm entnommen, entsprechend 10 g α-Naphthol. Diese werden mit 50 ccm roher Salzsäure versetzt und tropfenweise eine Lösung von 15 g Natriumchlorat in 30 ccm Wasser hinzugefügt Nach jedem Tropfen, der hinzugeflossen ist, wird der Kolben, in dem sich das Reaktionsgemisch befindet, kräftig solange geschüttelt, bis alles entwickelte Chlor verbraucht ist. Während dieser Reaktion erwärmt sich die Lösung und wird nach jedem hinzugefügten Tropfen solange sich selbst überlassen, bis etwa wieder Zimmertemperatur erreicht ist. Nach der vollendeten Chlorierung überläßt man das entstandene Produkt bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde sich selbst. Darauf fängt man an, es auf dem Wasserbad langsam zu erwärmen, um möglichst wenig Chlor ungenutzt entweichen zu lassen. Die Substanz wird anfangs wieder ölig, schließlich aber doch fest Die Rohausbeute beträgt 11,5 g, d s. 55 % der Theorie, die Reinausbeute jedoch nur 3,6 g, d. s. 23 % der Theorie.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß das Einhalten einer erhöhten Temperatur notwendig ist, um hochchlorierte Produkte in einigermaßen guter Ausbeute zu gewinnen. Aber auch bei den besten bisher erhaltenen Reinausbeuten ist diese doch gering, wenn man die durchweg guten Rohausbeuten bedenkt. Deshalb wurde versucht, das ganze Rohprodukt in Eisessig zu lösen und durch Einleiten von Chlor ein zweites Mal zu chlorieren. Daraus ergab sich dann das folgende Verfahren als das beste zur Darstellung von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon.

50 g feingepulvertes α-Naphthol werden in einem Kolben von 200 ccm Inhalt mit 90 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei die Masse sich grünbraun färbt. Man erhitzt nun mit eingesenktem Thermometer unter häufigem Umschütteln bis auf 50°. Nach etwa einer Stunde ist, falls das

α-Naphthol fein genug gepulvert war, bis auf Spuren völlige Lösung eingetreten. Die rotbraun gefärbte Schmelze, die manchmal durch ausgeschiedene Naphtholsulfosäure kristallinisch erstarrt, wird nach zweistündigem Erhitzen, wobei die Temperatur von 50° festgehalten wird, unter Eiskühlung in 300—400 ccm Wasser gegossen. Die schwachbraune Flüssigkeit wird, wenn nötig, filtriert und auf 500 ccm aufgefüllt. Hierauf fügt man zu der in einem $2^1/_2$-Liter-Kolben sich befindenden Flüssigkeit 250 ccm rohe Salzsäure hinzu und trägt bei gewöhnlicher Temperatur 75 g feingepulvertes Kaliumchlorat in Anteilen von etwa $^1/_2$ g ein, indem man nach jedem Zusatz die Masse kräftig schüttelt. Das Kaliumchlorat löst sich auf, die Flüssigkeit erwärmt sich, färbt sich rotbraun, und nach Zusatz von 10 g Chlorat beginnt sich ein braunes Oel abzuscheiden, ohne daß nennenswerte Mengen von Chlor entweichen. Durch weiteren Zusatz von Chlorat wird das Oel heller, und die Temperatur steigt bis auf 70°. Dabei hält man das Produkt, bis alles Chlorat eingetragen ist. Beim Hinzufügen der letzten 10 g beginnt das rotgelb gewordene Oel fest zu werden. Zur Beendigung der Reaktion wird nun noch eine Stunde eine Temperatur von 70° innegehalten unter häufigem Umschütteln der Reaktionsmasse. Dabei entweichen dann größere Mengen Chlor.

Das Reaktionsprodukt stellt eine gelbbraune, krümelige Masse dar, die filteriert und mit kaltem Wasser gewaschen wird, damit keine öligen Produkte fortgehen. Darauf wird sie auf dem Wasserbad getrocknet. Es wurden als Rohausbeuten erhalten 74 g (Schmelzpunkt 145°), d. s. 94% der Theorie. Zur Reinigung löst man das Produkt in Eisessig in der Siedehitze auf, filtriert heiß und leitet in die warme, rotbraune Lösung etwas Chlor ein. Beim Erkalten scheiden sich 31,7 g 2,3-Dichlor-α-naphtochinon vom Schmelzpunkt 189° aus. In die eingeengte Mutterlauge wird in der Siedehitze abermals Chlor eingeleitet, und man erhält daraus noch 5,1 g vom Schmelzpunkt 189° Aus der noch weiter eingeengten Mutterlauge konnten auf die gleiche Art und Weise noch 0,4 g vom Schmelzpunkt 189° gewonnen werden.

Die Gesamtausbeute, ausgehend von 50 g α-Naphthol beträgt also 37,2 g reines 2,3-Dichlor-α-naphthochinon, d. s. 47 % der Theorie und 74 % vom angewandten α-Naphthol.

Das so gewonnene 2,3-Dichlor-α-naphthochinon ist noch schwachbraun gefärbt, aber rein genug für die weiteren Umsetzungen. Es hat den Schmelzpunkt 189°, den Graebe für für sein reines Produkt angibt. Will man es ganz rein haben, so löst man es in siedendem Eisessig und fügt etwa 2—3 % Chromsäure hinzu. Das Produkt wird dann schön gelb und kristallisiert in langen Nadeln, doch wird hierbei ein Teil verbrannt. Der Schmelzpunkt des so gereinigten Produktes liegt bei 193°.

0,1138 g Substanz 0,1444 g Ag Cl

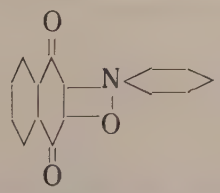
für $C_{10}H_4O_2Cl_2$ (227)

berechnet 31,27 % Cl

gefunden 31,39 % Cl.

Einwirkung von Pyridin auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon.

Anhydrid des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-Pyridiniums.



Es ist schon in der Einleitung auseinandergesetzt worden, daß das Pyridinium-Derivat durch Einwirkung von Pyridin auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in der Wärme entsteht. Anfangs wurde mit einem sehr großen Ueberschuß an Pyridin

gearbeit, doch ergaben weitere Versuche, daß nicht mehr als 5 Mol Pyridin auf 1 Mol 2,3-Dichlor-α-naphthochinon nötig sind, um die bestmögliche Ausbeute zu erreichen. Folgende Versuchsanordnung erwies sich schließlich als die günstigste.

6 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon werden in 9,4 g Pyridin auf dem Wasserbad durch schwaches Erwärmen gelöst. Starkes Erwärmen muß auf jeden Fall vermieden werden, da das entstehende Produkt sonst verharzt und zur weiteren Umsetzung nicht mehr fähig ist. Die braun-gelbe Lösung färbt sich grünlich, trübt sich plötzlich und dabei scheidet sich eine braune, harzige Masse aus. Sowie diese Ausscheidung begonnen hat, wird der Kolben vom Wasserbad entfernt und eine halbe Stunde sich selbst überlassen, wobei unter Wärmeentwicklung die Reaktion zu Ende geführt wird. Darauf wird mit 20 ccm Alkohol versetzt und mit diesem auf dem Wasserbad unter Schütteln zum Sieden erhitzt. Die harzige Masse löst sich hierbei nicht, sondern wandelt sich unter dem Einfluss des Alkohols in eine gelbe Substanz um, die den Kolben breiartig erfüllt. Ebenso wie mit Alkohol kann die Reaktionsmasse auch mit Wasser zersetzt werden.

Die Masse wird nach dem Erkalten abgesaugt, zur Entfernung des überschüssigen Pyridins mit Alkohol und darauf mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Es wurde eine Rohausbeute von 5,73 g erhalten, d. s. 86 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 292°. Das Produkt ist schon sehr rein. Zur völligen Reinigung wird es aus siedendem Wasser umkristallisiert. Man erhält es dann in hellgelben, feinen Nadeln, die beim Trocknen verfilzen und stark bitter schmecken. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 292° (korrig.). Aus der pyridinhaltigen eingeengten Mutterlauge konnten nur noch harzige Massen gewonnen werden.

Das Anhydrid des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-Pyridiniums ist in heißem Wasser mit gelber Farbe schwer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich schon in der Kälte mit rotbrauner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt es wieder aus. Konz. Salzsäure löst kalt leicht mit hellgelber

Farbe, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich jedoch die gelben Nadeln des Pyridinium-Derivat es wieder aus. Von verd. Natronlauge wird das Produkt kalt nicht gelöst. In der Wärme löst es sich mit gelber Farbe, beim Erkalten fällt jedoch das Ausgangsmaterial wieder aus. Von siedendem Benzol wird das Produkt nur ganz wenig gelöst, fast ebenso schwer von siedendem Xylol; kalter Alkohol vermag ebenfalls nur schwer zu lösen, warmer etwas leichter. Sehr leichtlöslich ist der Körper in heißem Nitrobenzol, in heißem Eisessig ist er zerfließlich unter Salzbildung. Die Lösung ist gelb gefärbt. Er laßt sich durch Hydrosulfit und Natronlauge reduzieren und gibt eine hellbraune Küpe.

I. 0,1868 g Subst. 0,4897 g CO_2; 0,0612 g H_2O
II. 0,2013 g „ 0,528 g CO_2; 0,0673 g H_2O
0,2188 g „ 10,1 ccm N (766 mm; 16°)
für $C_{15}H_9O_3N$ (251)

berechnet:	C 71,71%	H 3,58%	N 5,58%
gefunden:	C II. 71,54%	H 3,74%	N 5,36%
	C I. 71,66%	H 3,67%	

Das Molekulargewicht der Substanz wurde ferner ermittelt nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung:

I. 0,2535 g Subst. 15,6 g Phenol, Gefr Ern. 0,410° Molgew. 297
II. 0,1768 „ „ 13,4 „ „ „ „ 0,430° „ 236,7
III 0,2112 „ „ 25,11 g „ „ „ 0,269° „ 228

berechnet Molekular-Gewicht 251
gefunden in Mittel 253,9.

Versuche, die angestellt wurden, um das Zwischenprodukt in reinem Zustande zu isolieren, das sich bei der direkten Einwirkung von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon auf Pyridin als grünbraune Masse ausscheidet, blieben ergebnislos. Sie waren folgendermassen angeordnet:

0,2 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon werden, wie gewöhnlich, mit Pyridin behandelt. Die ausgeschiedenen Massen werden abgesaugt und mit Pyridin und Aether gewaschen. Die auf

diese Art gewonnene Substanz ist harzig und hat einen Schmelzpunkt von 165°. Die Mutterlauge ist stark chlorhaltig, das feste Produkt jedoch auch. Es konnte nicht festgestellt werden, ob der Körper selbst noch chlorhaltig ist, oder ob das Chlor von noch anhaftendem salzsauren Pyridin herrührt, denn wenn man versucht, es mit Wasser oder Alkohol auszuwaschen, so wandelt es sich sogleich in das gelbe Pyridinium-Derivat um.

Darauf wurde versucht, das Produkt aus Benzol, Aether, Pyridin oder Aceton umzukristallisieren, doch vergeblich, da es sich in keinem der genannten Lösungsmitteln löste, vielmehr beim Erwärmen schmierig wurde.

Ebenso negativ erwiesen sich die Versuche, das Pyridinium-Derivat synthetisch aufzubauen. Diese wurden mit 2-Chlor-3-Oxy-α-naphthochinon vorgenommen, auf das man in der Wärme Pyridin einwirken ließ; doch trat keine Reaktion ein.

Oxydation des Anhydrides des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-Pyridiniums.

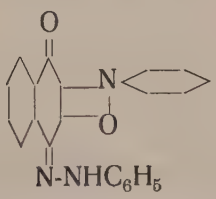
Durch Oxydation mit Permanganat gelingt es, die sonst äußerst beständige Verbindung aufzuspalten, wobei als Spaltprodukte Phtalsäure und Pyridin entstehen. Die Oxydation wurde folgendermaßen vorgenommen.

0,85 g des Pyridinium-Derivates werden in der Siedehitze in 100 ccm Wasser in einem Destillierkolben, der mit Tropftrichter und abwärts steigendem Kühler versehen ist, gelöst. Man läßt die Lösung etwas auskühlen und fügt dann 0,8 g festes Permanganat hinzu. Der Kolben wird darauf vorsichtig erhitzt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung grünbraun färbt. Nun wird durch den Tropftrichter noch solange eine wässerige Permanganatlösung (im ganzen wurden für die Reaktion 1 g Permanganat verbraucht), zugetropft bis die Flüssigkeit beim Kochen schwach rosa gefärbt bleibt. Durch den Kühler destilliert das abgespaltene Pyridin mit den Wasserdämpfen ab und wird in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Das salzsaure Pyridin wird eingedampft und in einem

gewogenen Kölbchen zur Gewichtskonstanz gebracht, wobei sich 0,32 g salzsaures Pyridin ergeben, das sind 86% der Theorie.

Der Inhalt des Destillierkolbens wird darauf vom Braunstein filtriert, das Filtrat mit etwas Alkohol versetzt, um überschüssiges Permanganat zu reduzieren und bis auf etwa 15 ccm eingedampft. Es scheidet sich noch etwas Braunstein aus, der durch Filtrieren von der Lösung getrennt wird Das Filtrat wird schließlich bis auf 5 ccm eingeengt und dann schwach salzsauer gemacht. Es fällt ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus, der filtriert, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet wird. Er schmolz bei ungefähr 203° unter Aufschäumen. Der Schmelzpunkt der wieder fest gewordenen Substanz lag bei 228°. Aus diesen Eigenschaften wurde das Spaltprodukt als Phtalsäure identifiziert und zwar ergaben sich 0,4 g, d. s. 71% der Theorie. Die von der Phtalsäure herrührende Mutterlauge wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und die Lösung wiederum eingedampft. Dabei ergaben sich noch Spuren von Phtalsäure.

Phenylhydrazon des Anhydrides des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-Pyridiniums.



Durch Behandlung des gelben Pyridinium-Derivates mit Phenylhydrazin wurde ein schön kristallisierendes Hydrazon erhalten, wodurch bewiesen war, daß die Chinongruppen in dem Pyridinium-Derivat unverändert enthalten waren.

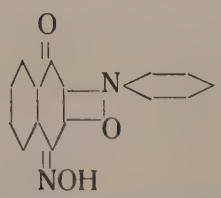
1 g des Pyridinium-Derivates werden mit 20 ccm Essigsäure in der Siedehitze gelöst. Man läßt die Lösung ein wenig auskühlen und fügt darauf 1 g Phenylhydrazin in 5 ccm

Essigsäure gelöst hinzu. Die gelbrote Lösung wird auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erwärmt. Nachdem ungefähr eine Viertelstunde erhitzt worden ist, beginnen sich gelbrote Kristalle auszuscheiden, worauf noch eine Stunde weitererwärmt wird, um die Ausscheidung vollständig zu machen. Die heiß abgesaugten Kristalle werden mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute ergibt 1,3 g (Schmelzpunkt 250°), d. s. 96% der Theorie. Zur Reinigung wurden sie aus siedendem Alkohol umkristallisiert und kristallisierten daraus in gelbroten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 253° (korrig.) liegt.

Das Hydrazon ist mit hellgelber Farbe schwer löslich in heißem Wasser. Konz. oder verd. Salzsäure lösen es nur wenig mit Orangefarbe. In konz. Schwefelsäure dagegen löst es sich schon in der Kälte sehr leicht mit blutroter Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Substanz wieder aus. In Natronlauge ist das Hydrazon unlöslich, in siedendem Alkohol löst es sich schwer mit gelbroter Farbe, dagegen wird es von Benzol schon in der Kälte mit gelber Farbe leicht gelöst und von Nitrobenzol und Eisessig schon beim Uebergießen, indem die Lösung sich hellgelb färbt.

0,1079 g Subst. 0,2931 g CO_2 0,0477 g H_2O
0,1144 „ „ 11,66 ccm N (755 mm; 17°)
für $C_{21}H_{15}O_2N_3$ (341)
berechnet: C 73,9 %; H 4,44%; N 12,03%
gefunden: C 74,08%; H 4,94%; N 11,76%.

Oxim des Anhydrids des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-Pyridiniums.



Entsprechend wie mit Phenylhydrazin reagiert das Pyri-

dinium-Derivat auch mit Hydroxylamin, wobei sich ein wohldefiniertes Oxim bildet.

1 g des Pyridinium-Derivates wird in 100 ccm Wasser in der Siedehitze gelöst. Nach einigem Abkühlen werden 0,4 g salzsaures Hydroxylamin hinzugefügt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler weiter erwärmt. Aus der orangefarbenen Lösung fangen nach etwa einer Viertelstunde an, sich gelbe, verfilzte Nadeln auszuscheiden, wobei die orangefarbene Lösung nach Zitronengelb umschlägt. Darauf wird noch eine Stunde weiter erwärmt und der erhaltene Kristallbrei heiß abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

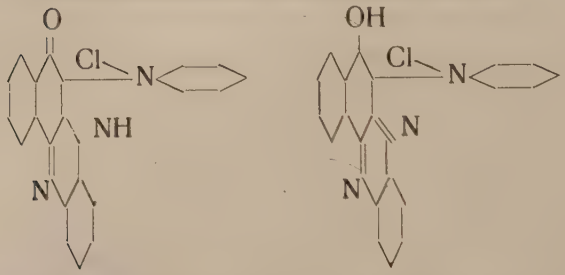
Die Ausbeute beträgt 0,76 g, d. s. 72 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 240°, ist aber nicht scharf, da die Substanz sich schon vorher zersetzt. Aus der eingeengten Mutterlauge scheiden sich nur noch Spuren des Oxims aus.

Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man gelbe, verfilzte Kristalle, deren Schmelzpunkt bei 244° (korrig.) liegt, der aber nicht scharf ist.

Das Oxim ist unlöslich in heißem Wasser, schwer in kalter, konz. Salzsäure, in heißer dagegen leicht mit hellgelber Farbe. Konz. Schwefelsäure löst es schon in der Kälte leicht mit braunroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser zitronengelb wird. Heisse verdünnte Natronlauge löst es mit blutroter Farbe. In kaltem Alkohol löst sich die Substanz schwer, in heißem leicht mit hellgelber Farbe Von Benzol wird es schon beim Uebergießen gelöst. Auch Nitrobenzol löst es schon in der Kälte mit hellgelber Farbe, ebenso verhält sich Eisessig.

0,1082 g Subst. 0,2683 g CO_2; 0,0362 g H_2O
0,2006 „ „ 17,55 ccm N (764 mm, 15°)
für $C_{15}H_{10}O_2N$ (266)
berechnet C 67,67 %; H 3,75 %; N 10,53 %
gefunden C 67,6 %; „ 3,73 %; „ 10,30 %

1-Oxy-naphthazin-2-pyridiniumchlorid.



Behandelt man das Anhydrid des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-Pyridiniums in salzsaurer Lösung mit o-Phenylendiamin, so entsteht ein Azin. Bei der Einwirkung von Salzsäure dürfte wohl 3-Oxy-α-naphthochinon-2-pyridiniumchlorid als Zwischenprodukt entstehen, das sich in normaler Weise wie 2-Oxy-α-naphthochinon mit dem o-Phenylendiamin kondensiert. Die Kondensation wurde folgendermaßen ausgeführt.

0,5 g des Pyridinium-Derivates werden mit 0,5 g o-Phenylendiamin gemischt, mit 5 ccm konz. Salzsäure, die mit 15 ccm Wasser verdünnt ist, übergossen und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Es löst sich alles mit weinroter Farbe Nach kurzer Zeit fangen sich rote, metallisch glänzende Nadeln an auszuscheiden, worauf noch 2 Stunden weiter erwärmt wird, um die Reaktion zu beenden. Der dicke Kristallbrei wird heiß abgesaugt, zuerst mit verdünnter Salzsäure, darauf mit warmem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet.

Es ergeben sich 0,59 g, d. s. 83% der Theorie (Schmelzpunkt um 300°), aus Alkohol umkristallisiert erhält man rotbraune Nadeln, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 305° liegt.

0,1982 g Subst. 0,0796 g Ag Cl
0,1459 g „ 18,75 ccm N (765 mm, 16°)
für $C_{21}H_{14}ON_3Cl$ (359,6)
berechnet: N 11,68%; Cl 9,87%
gefunden: N 11,06%; Cl 9,98%.

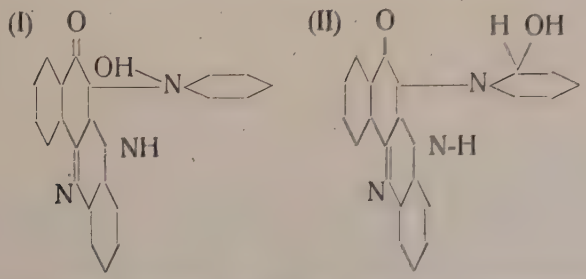
Behandelt man das Chlorid mit heißem Wasser, so geht es teilweise in Lösung, und zwar mit gelber Farbe, bei

weiterem Kochen wird diese jedoch wieder rot. Es wäre möglich, daß sich beim Kochen eine andere Kristallform gebildet hat, die durch längeres Erwärmen wieder in die ursprüngliche zurückverwandelt wird. Setzt man der wässerigen Aufschlämmung etwas Salzsäure zu, so geht das Chlorid mit braungelber Farbe in Lösung, indem sich ein zweibasisches Chlorid bildet, das jedoch auf Zusatz von Wasser wieder zersetzt werden kann.

Kocht man die Verbindung mit Permanganat, so tritt ein intensiver Pyridingeruch auf, das Produkt wird also dabei aufgespalten.

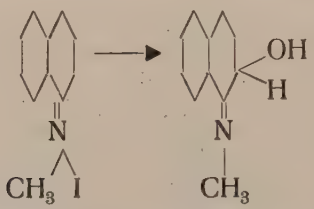
1-Oxy-naphthazin-2-pyridiniumchlorid löst sich schon in der Kälte in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Mit Salzsäure bildet es ein leichtlösliches zweibasisches Chlorid. Von Benzol wird es auch in der Siedehitze so gut wie nicht gelöst. Kalter Alkohol löst sehr schwer, heißer dagegen leicht. Etwas leichter als in Benzol löst sich die Substanz in siedendem Xylol, sehr leicht in heißem Eisessig mit gelbbrauner Farbe. In kaltem Nitrobenzol löst es sich nicht sehr leicht, wohl aber in siedendem mit orangeroter Farbe.

Bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf 1-Oxy-naphthazin-2-pyridiniumchlorid wird Chlor in Form von Natriumchlorid abgespalten, wobei ein Farbumschlag von rot nach gelb erfolgt, und es tritt eine Hydroxylgruppe an dessen Stelle.



Es sollte hierbei also eine wahre Ammoniumbase (I) entstehen, wofür auch die Analyse gut stimmende Zahlen lieferte. Die Eigenschaften dieser Substanz, insbesondere ihre

Löslichkeit in Nitrobenzol sprechen aber gegen diese Formel. Man wird hier vielmehr annehmen müssen, daß sich die zuerst entstehende Ammoniumverbindung in die isomere, beständige Oxy-Dihydro-Verbindung (II) umwandelt. Diese Umlagerung entspricht völlig den von H. Decker[16]) zuerst bei den entsprechenden Jodmethylaten von Pyridin und Chinolin eingehend untersuchten Reaktionen.



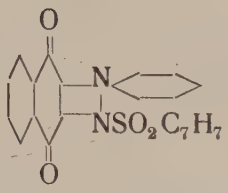
Die Oxy-dihydroverbindung kristallisiert aus Alkohol in kleinen, gelben, verfilzten, fadenartigen Kristallen, die ungefähr bei 310° schmelzen. Ihre Eigenschaften sind denen des Chlorides sehr ähnlich. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz ebenso wie das Chlorid schon kalt sehr leicht mit blutroter Farbe. Salzsäure löst ebenfalls leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Verdünnen der gelben Lösung mit Wasser scheidet sich das Chlorid wieder aus. Alle anderen Reaktionen stimmen mit denen des Chlorides überein, nur daß es sich in Nitrobenzol kalt schwer, mit Orangefarbe löst, die beim Erwärmen orangerot wird, wobei leicht Lösung eintritt.

0,1072 g Subst. 0,2902 g CO_2; 0,0445 g H_2O
0,1144 g „ 12,0 ccm N (768 mm, 16°)
für $C_{21}H_{15}O_2N_3$ (341)
berechnet: C 73,87%; H 4,43%; N 12,31%
gefunden: C 73,78%; H 4,65%; N 12,35%.

---

[16]) Ber. 25,3326 (1892),
Ber. 35,2588 (1902),
Ber. 36,1206 (1903).

Anhydrid des 3-Toluol-sulfamino-α-naphthochinon-2-pyridiniums.



Läßt man 2,3-Dichlor-α-naphthochinon und Toluolsulfamid in einer Lösung von Pyridin bei Siedetemperatur aufeinander einwirken, so reagiert nicht nur das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit dem Toluolsulfamid, sondern auch das Pyridin tritt mit in die Reaktion ein, so daß ein Körper entsteht, der obiger Struktur entspricht. Dabei ist es gleichgültig, ob man zuerst 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit Pyridin reagieren läßt und das Toluolsulfamid zufügt, wenn das Zwischenprodukt sich gerade ausgeschieden hat, oder ob man die drei Komponenten von Anfang an mischt und darauf zusammen erhitzt.

1. Versuch. 1 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon werden mit 1 g Toluolsulfamid gemischt und mit 5 ccm Pyridin versetzt. Die erhaltene Mischung wird 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Es löst sich dabei alles mit grünbrauner Farbe. Diese wird bei weiterem Erhitzen dunkelbraun und schlägt dann nach dunkelrot um. In diesem Augenblick fangen sich in der Siedehitze an rote Kristalle abzuscheiden und nach 5 Minuten Kochen ist die ganze Lösung zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Zur Beendigung der Reaktion wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, darauf mit Alkohol verdünnt, noch einmal aufgekocht und erkalten gelassen. Die hellroten Kristalle werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Wasser ausgekocht, um etwa gebildetes Pyridinium-Derivat zu entfernen. Doch ist das Auftreten der Verbindung bei diesen Versuchen nicht beobachtet worden.

Die Ausbeute beträgt 1,4 g, d. s. 79 % der Theorie (Schmelzpunkt 250°).

2. Versuch. 1 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon werden mit 5 ccm Pyridin vorsichtig erwärmt, bis das grünbraune Zwischenprodukt sich auszuscheiden beginnt. Alsdann werden 1 g Toluolsulfamid hinzugefügt und langsam bis zum Sieden erhitzt. Dabei löst sich alles noch einmal mit dunkelbraungelber Farbe, die dunkelrot wird, sobald sich die Kristalle abzuscheiden beginnen. Genau so wie bei Versuch 1 weiter behandelt, erhält man eine Ausbeute von 1,42 g, d. s. 80% der Theorie (Schmelzpunkt 250°).

Das Anhydrid des 3-Toluol-sulfamino-α-Naphthochinon-2-Pyridiniums ist mit hellroter Farbe sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Benzol, in siedendem nur sehr schwer. In heißem Xylol löst es sich ebenfalls sehr schwer mit hellgelber Farbe. Kalter Alkohol nimmt es fast gar nicht auf, kochender etwas mehr mit hellgelber Farbe. Sehr leicht löst sich die Substanz, lichtrot, in heissem Eisessig, noch besser in Nitrobenzol, worin sie sich tiefrot auflöst und in schönen, hellroten Nadeln auskristallisiert. Durch verdünnte Salzsäure wird sie nicht gelöst, wohl aber in ein schwach gelblich gefärbtes salzsaures Salz verwandelt, das jedoch beim Verdünnen mit Wasser wieder zerfällt. Konz. Salzsäure dagegen löst die Substanz in der Kälte schwer, durch längeres Kochen damit geht sie mit orange Farbe in Lösung, wird dabei aber aufgespalten, ebenso wie beim Kochen mit Natronlauge. In kalter, konz. Schwefelsäure löst sie sich sehr leicht mit hellbrauner Farbe und wird durch Wasser wieder ausgefällt.

Die aus Nitrobenzol umkristallisierte Substanz hat einen Schmelzpunkt von 250° (korrig.). Die Substanz ist also schon nach dem Auskochen durch Wasser vollkommen rein. Das Kondensationsprodukt läßt sich durch Hydrosulfid und Natronlauge reduzieren. Es liefert eine braune Küpe mit braunroter Blume, Baumwolle wird nicht angefärbt.

0,1278 g Subst.; 0,3050 g CO_2; 0,0478 g H_2O
0,1568 g „ 0,4 ccm N (758 mm, 17°)
0,2172 g „ 0,135 g Ba SO_4

für C_{22} H_{16} O_4 N_2 S (404)
berechnet C 65,35%; H 3,96%; N 6,93%; S 7,92%
gefunden C 65,09%; H 4,19%; N 6,94%; S 8,34%.

Aufspaltung des Anhydrides des 3-Toluol-sulfamino-α-naphthochinon-2-pyridiniums durch konz. Salzsäure.

Durch Erhitzen des Anhydrides des 3-Toluol-sulfamino-α-naphthochinon-2-pyridiniums mit konz. Salzsäure wird dieses in das Anhydrid des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-pyridiniums und Toluolsulfochlorid verlegt.

0,2 g des Kondensationsproduktes werden mit 3 ccm reiner konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei wandeln sich die anfangs roten Kristalle in die blaßgelben des salzsauren Salzes um, während die Lösung zitronengelb wird. Man erwärmt nun noch eine Stunde auf dem Wasserbad und nach Verlauf dieser Zeit hat sich alles vollständig mit Orangefarbe gelöst. Dabei tritt ein intensiver Geruch nach Toluolsulfochlorid auf. Man verdampft nun den größten Teil der Salzsäure, verdünnt mit etwas Wasser und läßt erkalten. Dabei scheiden sich langsam gelbe Kristalle aus, die als das Anhydrid des 3-Oxy-α-naphthochinon-2-pyridiniums identifiziert wurden. Es ergaben sich 0,09 g, d. s. 75% der Theorie.

Aufspaltung des Anhydrides des 3-Toluol-sulfamino-α-naphthochinon durch Natronlauge.

Längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge spaltet das Anhydrid des 3-Toluol-sulfamino-α-naphthochinon-2-pyridiniums in das Pyridinium-Derivat und Toluol-sulfamid.

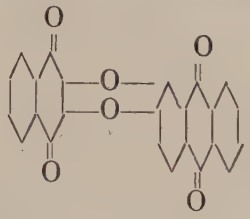
0,5 g des Kondensationsproduktes werden mit 5 ccm Natronlauge (32%ig), die mit 20 ccm Wasser verdünnt ist, versetzt und darauf zum Sieden erhitzt. Die Substanz löst sich nicht, sondern wird mißfarbig grünbraun, ebenso wie die Lösung. Nach etwa 5 Minuten wird sie heller und endlich gelb, ebenso wie das nicht gelöste Produkt. Abgesaugt, mit

Alkohol ausgewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert, ergeben sich 0,25 g des Pyridinium-Derivates, d. s. 80 % der Theorie. Die Mutterlauge wird schwach salzsauer gemacht und eingeengt. Es kristallisiert ein Gemisch von Kochsalz und Toluolsulfamid aus. Durch Alkohol wird der Mischung das Toluolsulfamid entzogen, filtriert und auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt 0,15 g, d. s. 83 % der Theorie, der Schmelzpunkt liegt bei 137° in Uebereinstimmung mit den Literaturangaben.

Es wurde bereits erwähnt, daß bei der Kondensation mit Toluolsulfamid eigentlich ein Körper gemäß der Formel (18), oder (19) erwartet worden war. Es wurde nun versucht, ob nicht in amylalkoholischer Lösung unter Verwendung von Natriumacetat oder Kaliumkarbonat zu dem gewünschten Ziele zu gelangen sei. Die Versuche blieben aber negativ, da das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon schon mit dem Natriumacetat oder Kaliumkarbonat reagiert unter Bildung von 2-Chlor-3-Oxy-α-naphthochinon. Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt.

0,5 g Toluolsulfamid gemischt mit 0,59 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon und 0,3 g Kaliumacetat werden in 4 ccm Amylalkohol gelöst und eine halbe Stunde mit Rückflußkühlung erhitzt. Die anfangs gelbliche Lösung wird beim Erwärmen rotbraun, und man kann die Ausscheidung von Kaliumchlorid beobachten. Nach ungefähr 15 Minuten scheidet sich eine rotbraune Masse aus. Diese wird abgesaugt und mit Aether gewaschen. Die Substanz löst sich in Wasser mit rotbrauner Farbe und wird durch Essigsäure nicht verändert, durch verdünnte Salzsäure jedoch als zitronengelber Niederschlag ausgefällt. Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften stimmen mit dem 2-Chlor-3-Oxy-α-naphthochinon überein. Die Ausbeute beträgt 0,4 g, d. s. 74 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 114°. Auch in der Mutterlauge ist nur noch Chloroxynaphthochinon nachweisbar.

α-Naphthochinon-1,2-Anthrachinon-dioxin.



Läßt man 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in einem geeigneten Lösungs- und Kondensationsmittel in der Wärme auf Alizarin einwirken, so treten die Hydroxylgruppen des Alizarin mit den Chloratomen des 2,3-Dichlor-α-naphthochinon unter Abspaltung von 2 Mol Salzsäure in Reaktion, und es entsteht ein Körper obiger Struktur.

Da, wie in der Einleitung auseinandergesetzt worden ist, die Ausbeute an dem gewünschten Farbstoff so ungünstig ausfiel, weil sich in der Hauptsache ein Pyridinium-Derivat gebildet hatte, so wurde versucht, andere Kondensationsmittel als Pyridin, nämlich Chinolin, Natriumacetat oder Diäthylanilin anzuwenden. Die Versuche, die damit angestellt wurden, blieben jedoch negativ. Mit Chinolin oder Natriumacetat behandelt, reagieren 2,3-Dichlor-α-naphthochinon und Alizarin gar nicht miteinander, während man mit Diäthylanilin gar nicht miteinander. während man mit Diäthylanilin nur harzige, schwarze Massen erhielt. Es mußte daher wieder zum Pyridin zurückgekehrt und ein Weg ausfindig gemacht werden, bei dem die Bildung des Pyridinium-Derivates möglichst ausgeschaltet wurde.

Aus einer Reihe von Versuchen ergab sich folgendes zu beachten. Es ist notwendig, das Alizarin zuerst in Pyridin zu lösen und dann erst das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon hinzuzufügen. Ferner darf bei der Kondensation, soll sie günstig verlaufen, nur schwach auf dem Wasserbad erwärmt werden, und endlich ist ein größerer Ueberschuß an Lösungsmittel notwendig. So ergab sich die folgende Darstellungsart als die beste.

0,36 g Alizarin werden auf dem Wasserbad in 2 ccm Pyridin gelöst und dieser Lösung werden 0,22 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon hinzugefügt, das sich mit rotbrauner Farbe ebenfalls leicht löst. Nachdem man etwa 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt hat, beginnen sich rote Kristalle abzuscheiden und darauf wird noch eine halbe Stunde weiter erwärmt, um die Reaktion zu beenden. Der braunrote Krystallbrei wird mit Alkohol verdünnt, aufgekocht und heiß filtriert, mit warmem Alkohol gewaschen, bis alles überschüssige Alizarin entfernt ist, und endlich mit Wasser ausgekocht, um etwa gebildetes Pyridinium-Derivat zu lösen. Auf diese Weise ergibt sich eine Reinausbeute an α-Naphthochinon-1,2-anthrachinon-Dioxin von 0,30 g, d. s. 79 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 375°. Aus der wässerigen Mutterlauge kristallisiert etwas Pyridinium-Derivat.

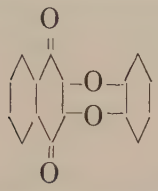
Ein zweiter Versuch in derselben Art und Weise ausgeführt, nur mit 0,44 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon und 0,72 g Alizarin ergab 0,55 g, d. s. 72 % der Theorie.

α-Naphthochinon-1,2-Anthrachinon-dioxin ist unlöslich in heißem Wasser, konz. und verd. Salzsäure. Von konz. Schwefelsäure wird es schon in der Kälte mit blutroter Farbe gelöst, die beim Erhitzen jedoch mißfarbig braun wird. Es ist unlöslich in Natronlauge, in Alkohol und Benzol. In Xylol ist die Substanz in der Kälte unlöslich, während sie sich in der Wärme mit gelbroter Farbe etwas leichter löst. In Nitrobenzol und Eisessig löst sie sich in der Wärme ebenfalls nicht sehr leicht.

Aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt die Substanz ungefähr bei 375°. Sie ist also schon nach dem Auskochen mit Wasser rein. Durch Hydrosulfit und Natronlauge läßt sie sich reduzieren und liefert eine braunrote Küpe mit blauer Blume, die Baumwolle rotbraun anfärbt.

0,1537 g Subst. 0,4102 g CO_2; 0,0379 g H_2O
für $C_{24}H_{10}O_6$ (394)
berechnet C 73,09 %; H 2,54 %
gefunden C 72,79 %; H 2,76 %

α-Naphthochinon-benzo-dioxin.



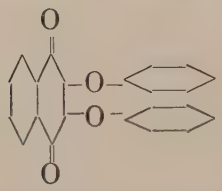
Auf die gleiche Art und Weise wie die Hydroxylgruppen, des Alizarins wirken auch die beiden Oxygruppen des Brenzkatechins auf das 2,3-Dichlor-α-naphthochinon ein Bei der Ausführung dieses Versuches konnte Pyridin als Kondensationsmittel ausgeschaltet und an seiner Stelle Diäthylanilin angewendet werden.

1 g Brenzkatechin werden in 4 ccm Diäthylanilin gelöst und zu der gelblichen Lösung 1 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon hinzugefügt. Die klare, grünbraune Lösung wird auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Kühlrohr 4 Stunden lang erwärmt. Die Lösung färbt sich dabei dunkelbraun, und nach etwa einer halben Stunde beginnen sich rotviolette Nadeln abzuscheiden. Nach Verlauf der 4 Stunden werden die Kristalle abgesaugt, mit warmem Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 0,63 g, d. s. 54 % der Theorie, der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 280°. Die Substanz ist schon rein, denn aus Xylol umkristallisiert, erhält man lange, glänzende, rotviolette Nadeln, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 280° liegt.

α-Naphthochinon-benzo-dioxin ist unlöslich in heißem Wasser, Aether, Alkohol und Salzsäure. In konz. Schwefelsäure löst es sich schon in der Kälte mit tiefgrüner Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt die Substanz hellrot wieder aus. Sie ist schwer löslich in heißem Benzol, leicht dagegen in heißem Xylol und kristallisiert daraus in prachtvoll glänzenden, langen, rotvioletten Nadeln, die beim Zerreiben erdbeerfarbig werden. In Pyridin und Eisessig löst es sich in der Kälte schwer, warm jedoch sehr leicht mit tiefroter Farbe, ebenso in Nitrobenzol.

0,104 g Subst. 0,2766 g CO_2; 0,0295 g H_2O
für C_{16} H_8 O_4 (264)
berechnet C 72,71%; H 3,05%
gefunden C 72,53%; H 3,17%.

2,3-Diphenoxy-α-naphthochinon.



Schmilzt man 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit Phenol bei Gegenwart von Kaliumkarbonat zusammen, so reagieren 2 Mol Phenol mit 1 Mol 2,3-Dichlor-α-naphthochinon schon bei Wasserbadtemperatur derart miteinander, daß 2 Mol Salzsäure als Kaliumchlorid abgespalten werden und 2,3-Diphen-oxy-α-naphthochinon gebildet wird.

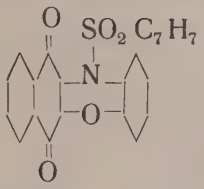
1 g Kaliumkarbonat werden in 8 g Phenol in der Siedehitze gelöst und so lange erhitzt, bis alles darin enthaltene Wasser vertrieben ist. Man läßt die Schmelze ein wenig auskühlen, da sonst die Reaktion zu heftig verlaufen würde und fügt dann 1 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad hinzu. Es tritt sofort eine heftige Reaktion ein, wobei die Schmelze sich ziemlich stark erwärmt. Zu gleicher Zeit kann man die Ausscheidung von Kaliumchlorid beobachten. Darauf wird noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung darauf mit Alkohol verdünnt und aufgekocht. Dabei scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der, heiß filtriert, mit warmem Wasser und Alkohol gewaschen wird. Auf dem Wasserbade getrocknet, erhält man eine Ausbeute von 1,45 g, d. s. 96% der Theorie, Schmelzpunkt 193°. Aus Xylol umkristallisiert, fallen orangegelbe, verfilzte Nadeln aus in einer Ausbeute von 1,15 g, d. s. 76% der Theorie, (Schmelzpunkt 205°) (korrig.).

2,3-Diphen-oxy-α-naphthochinon ist unlöslich in warmem

Wasser und in siedendem Alkohol. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol, in heißem etwas leichter mit gelber Farbe. Gleichmäßig leicht löst sich der Körper in Xylol und Chlorbenzol, rotgelb, und kristallisiert daraus in schönen, gelben, fadenartigen Kristallen, die beim Trocknen verfilzen. Von Nitrobenzol und Eisessig wird die Substanz schon in der Kälte gut, in der Wärme spielend leicht gelöst mit gelber Farbe. Konz. Salzsäure löst sie auch in der Siedehitze nicht, dagegen wird sie von konz. Schwefelsäure schon kalt mit dunkelbrauner Farbe gelöst. Durch Hydrosulfit und Natronlauge tritt Reduktion ein, und wir erhalten eine gelbe Küpe mit brauner Blume, die keine Affinität zur Baumwolle besitzt.

0,1156 g Subst. 0,3268 g CO_2; 0,04437 g H_2O
für C_{22} H_{14} C_4 (342,1)
berechnet C 77,2%; H 4,12%
gefunden C 77,1%; H 4,29%.

N-Toluolsulf-α-naphthochinon-phenoxazin.



Toluolsulf-o-amidophenol wirkt auf 2,3-Dichlor-α-naphthochinon derart ein, daß das Wasserstoffatom des Stickstoffs und der Hydroxylgruppe mit den beiden Chloratomen in Reaktion tritt unter Bildung eines Phenoxazin-Derivates.

1,3 g Toluolsulf-o-amidophenol werden in $2^1/_2$ ccm Pyridin durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und mit 1,15 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon versetzt. Die grünbraune klare Lösung schlägt nach einiger Zeit in gelbrot um und nach etwa 10 Minuten scheiden sich orangefarbene Kristalle aus. Nach halbstündigem Erwärmen wird der dicke Kristallbrei mit Alkohol verdünnt aufgekocht und nach dem Erkalten abge-

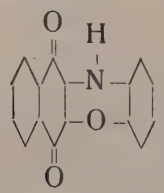
saugt, mit Alkohol gewaschen und mit Wasser ausgekocht, um etwa gebildetes Pyridinium-Derivat zu entfernen.

Die Ausbeute beträgt 1,6 g, d. s. 76% der Theorie. Die Substanz schmilzt nicht, sondern wandelt sich über 130° in ein blaues Produkt um, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei 320° liegt.

N-Toluolsulf-α-naphthochinon-phenoxazin ist unlöslich in heißem Wasser. In heißem Alkohol löst es sich schwer, kristallisiert daraus jedoch in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen. Mit gelber Farbe löst es sich leicht in heißem Benzol, noch leichter in Eisessig, aus dem es jedoch bei weitem nicht so schön auskristallisiert wie aus Alkohol. Wenig löst es sich in konz. Salzsäure, in konz. Schwefelsäure dagegen schon in der Kälte mit tiefgrüner Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser oder Alkohol schlägt die Farbe nach blau um. Mit konz. Schwefelsäure längere Zeit erwärmt, wird die Substanz sulfiert. Durch Hydrosulfit und Natronlauge reduziert, gibt der Körper eine grüngelbe Küpe mit dunkelgrüner Blume. Baumwolle wird nur schwach gelb angefärbt.

0,1522 g Subst. 0,0522 H_2O; 0,3680 g CO_2
0,1551 g „ 4,60 ccm N (760 mm, 17°)
für C_{23} H_{15} O_5 N S (417)
berechnet C 66,18%; H 3,59%; N 3,36%
gefunden C 65,94%; H 3,84%; N 3,44%.

α-Naphthochinon-phenoxazin.



Durch konz. Schwefelsäure läßt sich vorstehendes N-Toluolsulf-α-naphthochinon-phenoxazin verseifen, wobei der Toluolsulfosäurerest abgespalten wird und α-Naphthochinon-phenoxazin

entsteht. Denselben Körper erhalten wir aber auch schon durch Erhitzen des Ausgangsmaterials über 130°.

0,6 g N-Toluolsulf-α-naphthochinon-phenoxazin werden in einem Kolben mit 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und nach dem Verschließen sich selbst überlassen, wobei unter häufigem Umschütteln nach ungefähr einer halben Stunde Lösung erfolgt. Die tiefgrüne Lösung wird darauf unter ständiger Kühlung mit Wasser tropfenweise mit 50 ccm Wasser unter Umschütteln versetzt. Dabei scheidet sich ein blauer Niederschlag aus. Diesen läßt man absetzen, filtriert ihn und wäscht mit heißem Wasser solange aus, bis keine Säure mehr nachweisbar ist.

Die Ausbeute beträgt 0,35 g, d. s. 93% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 320°.

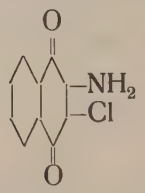
Zu demselben Resultat kommt man, wenn man anstelle des Wassers Alkohol zur Ausfällung benutzt.

Versucht man, N-Toluolsulf-α-naphthochinon-phenoxazin in der Wärme zu verseifen, indem man es mit konz. Schwefelsäure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so wird es fast vollständig sulfiert, und man erhält ein blaues, in Wasser lösliches Produkt, das durch Kochsalz aussalzbar ist.

α-Naphthochinon-phenoxazin ist unlöslich in heißem Wasser. Beim Kochen mit Natronlauge färbt sich diese schwach gelbgrün. Die Substanz löst sich schwer in konz. Salzsäure, kalter Alkohol nimmt nur wenig davon auf, dagegen löst sie sich in heißem sehr leicht mit dunkelblauer Farbe. Ebenso leichtlöslich ist sie in heißem Eisessig, schwer dagegen mit tiefblauer Farbe in Xylol, Chlorbenzol und Nitrobenzol. Aus den letzten beiden Lösungsmitteln kristallisiert sie in tiefblauen, glänzenden Kristallen.

0,1150 g Subst. 5,2 ccm N (755 mm, 10,5°)
für $C_{16} H_9 O_3 N$ (263)
berechnet N 5,32%
gefunden N 5,38%.

2-Amino-3-Chlor-α-naphthochinon.



In der Literatur findet man angegeben, daß 2,3-Dichlor-α-naphthochinon mit Anilin unter Bildung von Chloranilinnaphthochinon reagiert und daß die Einwirkung anderer primärer oder sekundärer Basen ähnlich verläuft. Es galt nun zu untersuchen, ob 2,3-Dichlor-α-naphthochinon auch mit Ammoniak direkt reagieren kann und ob 1 oder 2 Chloratome dabei ersetzt werden. Die Reaktion wurde unter Verwendung von gasförmigem Ammoniak ausgeführt. Beim Einleiten des Gases in die heiße Lösung von 2,3-Dichlor-α-naphthochinon in Chlorbenzol fand keine Umsetzung statt. Erst als das höher siedende Nitrobenzol benutzt wurde, trat Reaktion ein. Nach verschiedenen Abänderungen in Temperatur und Konzentration stellte sich folgendes Verfahren als das günstigste heraus.

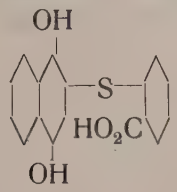
1,5 g 2,3-Dichlor-α-naphthochinon werden in 10 ccm Nitrobenzol gelöst und in die stets siedend gehaltene dunkelbraune Lösung wird gasförmiges Ammoniak eingeleitet, das durch Erhitzen von wässerigem Ammoniak gewonnen und in einem Kalkturm getrocknet worden ist. Schon nach kurzer Zeit kann man eine deutliche Ausscheidung von Ammonium-Chlorid wahrnehmen. Darauf wird jedoch noch eine halbe Stunde Ammoniak eingeleitet und dann die Lösung erkalten gelassen. Dabei kristallisiert ein braunes Produkt aus, das filtriert und mit Wasser gewaschen wird. Der auf dem Wasserbad getrocknete Körper ist noch chlorhaltig, enthält aber auch Stickstoff. Mit Natronlauge versetzt, löst er sich darin mit tiefroter Farbe und beim Kochen entweicht Ammoniak, während sich in der Lösung 3-Chlor-2-oxy-α-naphthochinon bildet.

Die Rohausbeute beträgt 1,05 g, d. s. 80% der Theorie, der Schmelzpunkt liegt bei 184°. Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man kleine, gelbbraune Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 193° (korrig.) liegt.

2-Amino-3-chlor-α-naphthochinon ist schwer löslich in heißem Wasser mit leicht gelbbrauner Farbe. Etwas leichter mit gelber Farbe löst sich der Körper in heißem Alkohol. Er löst sich schon in der Kälte mit gelbbrauner Farbe, in Chlorbenzol und Eisessig; aus dem letzten Lösungsmittel kristallisiert die Substanz in kleinen, braunen Nadeln. Sie ist leichtlöslich in konz. Salzsäure, ebenso in Natronlauge, in der sie sich mit tiefroter Farbe löst unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von 3-Oxy-2-Chlor-α-naphthochinon.

0,1295 g Subst. 7,76 ccm N (770 mm, 16°)
für $C_{10}H_6NO_2Cl$ (207,5)
berechnet: N 6,74%;
gefunden: N 7,08%.

1,4-Dioxynaphthyl-thiosalizylsäure.



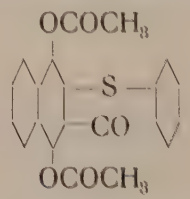
Ueber die Einwirkung von α-Naphthochinon auf Thiosalicylsäure geben Gosh und Smiles[14]) nur an, daß die Umsetzung in Eisessig vorgenommen werden soll. Als Nebenprodukt entsteht, wie sich gezeigt hat, stets Dithiosalicylsäure, die sich infolge der oxydierenden Wirkung des Naphthochinons bildet. Da die Dithiosaylicylsäure in Aceton weniger löslich ist als in Eisessig, so wird die Umsetzung zweckmäßig, wie folgt, vorgenommen.

1,6 g Thiosalicylsäure werden in 10 ccm Aceton auf dem Wasserbad gelöst und dieser Lösung werden unter weiterem Erwärmen in kleinen Anteilen 1,5 g α-Naphthochinon zuge-

fügt. Aus der gelben Lösung scheidet sich bald die Dithiosalicylsäure aus, die nach einiger Zeit filtriert und mit Aceton ausgewaschen wird. Es scheiden sich 0,4 g aus; der Schmelzpunkt liegt bei 288°.

Das Filtrat wird mit einigen Tropfen schwefliger Säure versetzt und darauf über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein braunes Oel aus, das bei fortwährenden Erwärmen und kräftigen Schütteln zu einer braunen, krümeligen Masse erstarrt. Diese wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, wobei noch etwas ölige Produkte in die Mutterlauge gehen. Auf dem Wasserbad getrocknet, wird das Produkt graubraun. Man erhält eine Ausbeute von 2,3 g, d. s. 73% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

1,4-Diacetoxy-naphtha-thioxanthon.



Es wurde schon in der Einleitung auseinandergesetzt, daß man nach den Angaben von Gosh und Smiles die Acetylverbindung nicht erhalten konnte, vielmehr weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 190° bekam, die nicht näher untersucht wurden. Unter Anwendung von Zinkchlorid gelang es jedoch, die Acetylverbindung herzustellen, doch unterscheidet sie sich in ihren Eigenschaften von der Verbindung, die Gosh und Smiles erhalten haben wollen. Nach ihren Angaben soll 1,4-Diacetoxy-naphthathioxanthon aus blaßgelben Nadeln bestehen, deren Schmelzpunkt bei 229° liegt, während wir rote Nadeln vom Schmelzpunkt 208° erhielten. Unser Versuch wurde folgendermaßen angestellt.

1,5 g Dioxynaphthyl-Thiosalicylsäure werden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,72 g wasserfreiem Zink-

chlorid versetzt. Darauf wird das Kölbchen 5 Minuten lang unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, wobei die Masse sich orangegelb färbt und das Zinkchloriad in Lösung geht. Man läßt den Inhalt ein wenig auskühlen und fügt dann sehr vorsichtig tropfenweise 1 ccm Wasser hinzu. Dabei wird unter heftiger Reaktion das unverbrauchte Essigsäureanhydrid zersetzt und die Acetylverbindung scheidet sich in roten Kristallen aus. Mit Alkohol verdünnt, abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen, erhält man 1,25 g vom Schmelzpunkt 208°. Die Mutterlauge wird schwach alkalisch gemacht, worauf sich noch weitere 0,5 g abscheiden, Schmelzpunkt 208°. Die Gesamtausbeute beträgt also 1,75 g d. s. 95% der Theorie. Durch Umlösen aus Eisessig erhält man 1,40 g, d. s. 76% der Theorie der Acetylverbindung in schönen langen, roten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt.

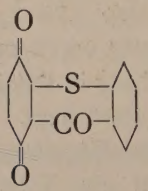
Ebenso gut geht die Kondensation von statten, wenn an Stelle des Zinkchlorid ein Tropfen konz. Schwefelsäure verwendet wird.

1,4-Diacetoxy-naphtha-thioxanthon ist unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem. Kaltes Benzol löst es nur schwer, heißes dagegen leicht mit Orangefarbe. Aus Eisessig in dem es sich kalt schwer, heiß jedoch sehr leicht löst kristallisiert es in langen roten Nadeln. Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit intensiv blauer Farbe gelöst, die beim Erwärmen olivgrün wird, wobei schweflige Säure entweicht; die Schwefelsäure hat also oxydierend gewirkt. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich braune Flocken aus. In konz. Salzsäure ist es unlöslich. Uebergießt man die Acetylverbindung jedoch mit verdünnter Natronlauge und erwärmt, so geht ein Teil mit blauer Farbe in Lösung, schüttelt man die Flüssigkeit, so entfärbt sie sich rasch unter Ausscheidung einer braunen, flockigen Substanz. Verhindert man die Luftoxydation, indem man zu dem Gemisch von Acetyl-Derivat und Natronlauge einige Tropfen Benzol oder Chlorbenzol hinzugibt und erwärmt die Mischung ohne zu schütteln, so erhält man eine tiefkornblumenblaue, alkalische Lauge, während die

darüber stehende Chlorbenzollösung gelb gefärbt erscheint. Schüttelt man dann die Masse um, so entfärbt sich die blaue Lösung schnell, wird schwachbraun unter gleichzeitiger Ausscheidung eines braunen, flockigen Niederschlages.

0,1543 g Subst. 0,3783 g CO_2; 0,0538 g H_2O
für C_{21} H_{14} O_5 S (378,1)
berechnet C 66,65%; H 3,72%
gefunden C 66,86%; H 3,90%.

α-Naphthochinon-thioxanthon.



Beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge wird die Acetylverbindung verseift und durch gleichzeitige Luftoxydation in das α-Naphthochinon-thioxanthon verwandelt.

0,23 g des Acetyl-Derivates werden mit 5 ccm Alkohol übergossen, dazu 2 ccm 10%igen Natriumäthylates hinzugefügt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt. Es löst sich alles mit gelbgrüner Farbe, die grünbraun, dann blaugrün, beim Umschütteln jedoch wieder braun wird und endlich zu einem Brei erstarrt. Dieser wird, nachdem er erkaltet ist, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält 0,14 g eines gelben Produktes, dessen Schmelzpunkt ungefähr bei 300° liegt. Die Ausbeute beträgt also 79% der Theorie. Aus Nitrobenzol umkristallisiert, bildet das Thioxanthon lange, glänzende dunkelbraune Nadeln, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 310° liegt.

Das α-Naphthochinon-thioxanthon ist in kaltem Benzol unlöslich, in heißem sehr schwer. Auch in siedendem Xylol löst es sich nicht leicht mit brauner Farbe. Die Substanz ist unlöslich in kaltem Alkohol und löst sich auch in heißem nur

schwer, dagegen ist sie in heißem Eisessig mit brauner Farbe, in heißem Nitrobenzol in olivgrüner bis gelbbrauner Farbe leicht löslich. Von Natronlauge wird der Körper gar nicht aufgenommen. Konz. Schwefelsäure löst ihn in der Kälte mit tiefgrüner Farbe, die beim Verdünnen nach braun umschlägt, wobei das Thioxanthon in braunen Flocken wieder ausfällt.

Behandelt man das Thioxanthon mit Eisessig und Stannochlorid, so geht die Verbindung bei längerem Kochen in Lösung und aus der schwach violett gefärbten Lösung scheiden sich beim Erkalten bordeauxrote Nadeln aus, die Dioxynaphthothioxanthon darstellen, und deren Schmelzpunkt ungefähr bei 305° liegt. Uebergießt man diese Kristalle mit verdünnter Natronlauge und etwas Aether, so lösen sie sich beim Erwärmen mit blauer Farbe, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, unter Ausscheidung gelber Flocken. Mit Hydrosulfit und Natronlauge reduziert, entsteht eine dunkelblaue Küpe mit brauner Blume, aus der Baumwolle in blauen Tönen angefärbt wird, die beim Verhängen in ein lichtes Braun übergehen.

0,1232 g Subst. 0,3142 g CO_2; 0,0335 g H_2O
für $C_{17}H_8O_3S$ (292,1)
berechnet C 69,86%; H 2,74%
gefunden C 69,55%; H 3,04%.

Am 28. Juni 1893 wurde ich, Margarete Ettisch, als Tochter des Herrn Louis Ettisch, zu Posen geboren. Ich besuchte in Leipzig die I. städtische höhere Schule für Mädchen und darauf in Berlin die ehemalig Königliche Elisabeth-Schule auf deren Studienanstalt ich Ostern 1916 das Reifezeugnis erwarb.

Ostern 1916 ließ ich mich an der Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikulieren, an der ich bis jetzt Chemie studiert habe. Das Verbandsexamen bestand ich im Juli 1918.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

An der Universität: Cassirer, Gabriel, Goldschmidt, Liebisch, Marckwald, Nernst, Rubens, Schwarz, Wichelhaus;

An der Technischen Hochschule: Grunmach, Lampe.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. F. Ullmann im Technologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Ullmann, für sein Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, ebenso dem Direktor des Instituts Herrn Geheimrat Prof. Dr. Wichelhaus.